

КИСЛОРОДНЫЙ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ФАЗАХ РАДДЛЕЗДЕНА-ПОППЕРА $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{7-\delta}$

Марков А.А.^{1,2}, Леонидов И.А.², Патракеев М.В.²

¹ Уральский государственный университет, Екатеринбург

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

В феррите $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ со структурой Раддлездена-Поппера двойной перовскитный слой $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{6-\delta}$ чередуется со слоем SrO . Такое строение обеспечивает преимущественно двумерный транспорт ионов кислорода и электронов, а так же повышенную, по сравнению с ферритом $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, термодинамическую стабильность в восстановительных условиях. Другая структурная особенность $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ состоит в том, что кислородные вакансии (V3) формируются в позициях O3, находящихся между двумя атомами железа в разных слоях. Заселенность кислородной позиции O1 в плоскостях FeO_2 близка к единице в широком интервале значений δ , вплоть до температур $\sim 800^\circ\text{C}$. Выше этой температуры рост концентрации вакансий в позициях O1 происходит за счет термически активированного процесса разупорядочения: $\text{O1} + \text{V3} = \text{V1} + \text{O3}$. Кислородная проводимость при этом увеличивается примерно в 5 раз.

Другой способ повышения ионной проводимости возможен при введении вакансий в позиции O1, путем допирования. Предполагается, что частичное замещение железа на скандий, имеющий преимущественно октаэдрическое кислородное окружение при заряде $3+$, должно способствовать перераспределению кислородных вакансий из позиции O3 в позицию O1 и привести к соответствующему изменению транспортных свойств.

Образцы $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$) получены методом твердофазного синтеза из SrCO_3 , Fe_2O_3 , Sc_2O_3 . Фазовый состав и параметры элементарной ячейки устанавливали на основе данных порошковой рентгеновской дифракции. Содержание кислорода определено методом кулонометрического титрования. Электропроводность, термоэдс и содержание кислорода измеряли в интервале парциальных давлений кислорода $10^{-18} - 0.5$ атм при температурах $650-950^\circ\text{C}$ с шагом в 50 градусов. Электропроводность измеряли 4-х зондовым методом на постоянном токе. Парциальные вклады в общую проводимость ионов кислорода и электронных носителей n- и p-типа определены путем анализа зависимостей проводимости от давления кислорода. Парциальные мольные термодинамические функции слабосвязанного кислорода рассчитаны на основе $p(\text{O}_2)$ -T- δ диаграмм. Данные по кислородной нестехиометрии использовались для анализа параметров электронного транспорта в зависимости от содержания кислорода в оксиде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-03-33099.